



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11109610 A**(43) Date of publication of application: **23 . 04 . 99**

(51) Int. Cl.

G03F 7/00
B41C 1/10
B41N 1/14
G03F 7/004

(21) Application number: **09268767**(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**(22) Date of filing: **01 . 10 . 97**

(72) Inventor: **KASAI KIYOSUKE**
KATO EIICHI

(54) **ORIGINAL PLATE FOR PLANOGRAPHIC
 PRINTING AND MANUFACTURE OF
 PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE USING THE
 SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an original plate for planographic printing which can give a planographic printing plate capable of forming a picture only by image-like exposure with electron beams and capable of printing many sheets of printed matter having no staining and clear picture quality by a dry type desensitizing treatment and a manufacturing method of the planographic printing plate using the original plate.

SOLUTION: In the original plate for planographic printing, a layer at least containing anatase-type titanium oxide fine particles and a binding resin is

provided on a waterproof supporting body, a surface of the layer is subjected to image-like exposure by using electromagnetic radiation in an UV ray region and thereby exposed part of the surface of this layer becomes nonimage part holding damping water and repelling ink and unexposed part thereof becomes image part receiving ink at the time of printing. The layer is subjected to the image-like exposure by using electromagnetic radiation in the UV ray region and the exposed part of the surface of a photosensitive layer is polarity-converted to be hydrophilic and thereby becomes the nonimage part holding damping water and repelling ink and the unexposed part thereof keeps original lipophilic property and becomes the image parts receiving ink at the time of printing.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-109610

(43)公開日 平成11年(1999)4月23日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00 5 0 3
B 4 1 C 1/10		B 4 1 C 1/10
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004 5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-268767

(22)出願日 平成9年(1997)10月1日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 笠井 清資

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72)発明者 加藤 栄一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 平版印刷用原版及びそれを用いた平版印刷版の作成方法

(57)【要約】

【課題】 電子線のビームの像露光のみで画像形成することができかつ、乾式の不感脂化処理で、地汚れがなく鮮明な画質の印刷物を多数枚印刷可能とする平版印刷版とすることができる平版印刷原版と、該原版を用いた平版印刷版の作成方法を提供する。

【解決手段】 耐水性支持体上に、アナターゼ型酸化チタン微粒子及び結着樹脂を少なくとも含有する層を有し、該層の表面に紫外線領域の電磁放射線を用いて像露光することにより、該層の表面の露光部分は印刷時に湿らし水を保持しインクをはじく非画像部となり、未露光部分はインクを受容する画像部となることを特徴とする平版印刷用原版であり、該層上に、紫外線領域の電磁放射線を用いて像露光し、該感光層の表面の露光部分を親水性に極性変換することで印刷時に湿らし水を保持しインクをはじく非画像部とし、未露光部分は元の親油性を維持しインクを受容する画像部とすることを特徴とする平版印刷版の作成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐水性支持体上に、アナターゼ型酸化チタン微粒子及び結着樹脂を少なくとも含有する層を有し、該層の表面に紫外線領域の電磁放射線を用いて像様露光することにより、該層の表面の露光部分は印刷時に湿らし水を保持しインクをはじく非画像部となり、未露光部分はインクを受容する画像部となることを特徴とする平版印刷用原版。

【請求項2】 前記層表面の画像部と水との接触角が30度以上で、かつ非画像部と水との接触角が20度以下であることを特徴とする請求項1記載の平版印刷用原版。

【請求項3】 前記層成分として少なくとも30wt%以上の酸化チタン微粒子を含有し、かつ該酸化チタン微粒子の少なくとも20wt%以上がアナターゼ型結晶形であることを特徴とする請求項1又は2記載の平版印刷用原版。

【請求項4】 前記層表面の非画像部が、加熱処理により疎水性の状態に再生できるものであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の平版印刷用原版。

【請求項5】 耐水性支持体上に、アナターゼ型酸化チタン微粒子及び結着樹脂を少なくとも含有する感光層を有する平版印刷用原版的感光層上に、紫外線領域の電磁放射線を用いて像様露光し、該感光層の表面の露光部分を親水性に極性変換することで印刷時に湿らし水を保持しインクをはじく非画像部とし、未露光部分は元の親油性を維持しインクを受容する画像部とすることを特徴とする平版印刷版の作成方法。

【請求項6】 前記感光層表面の画像部と水との接触角が30度以上で、かつ非画像部と水との接触角が20度以下であることを特徴とする請求項5記載の平版印刷版の作成方法。

【請求項7】 前記像様露光が、紫外線レーザービームを用いて行われることを特徴とする請求項5又は6記載の平版印刷版の作成方法。

【請求項8】 印刷に使用した前記平版印刷版の画像部付着のインクを除去し加熱処理により前記感光層表面の非画像部を元の疎水性の状態に再生したものを、平版印刷用原版として用いることを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載の平版印刷版の作成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、像露光された平版印刷版の現像を必要としない、新規な無処理平版印刷用原版及びそれを用いた平版印刷版の作成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、軽印刷分野を中心にして使用されている平版印刷用原版には、1)耐水性支持体上に、親水性の画像受理層を設けた直描型の原版、2)耐水性支持体上に、酸化亜鉛を含む画像受理層(親油性)を設け

た原版に直描製版した後、非画像部を不感脂化処理して印刷版とするもの、3)耐水性支持体上に、光導電性酸化亜鉛を含む光導電層を設けた電子写真感材を原版とし、画像形成後に非画像部を、不感脂化処理液により不感脂化処理して印刷版とするもの、4)耐水性支持体上に、ハロゲン化銀乳剤層を設けた銀塩写真型の原版、5)親水性のアルミ支持体上に紫外線により樹脂画像を形成するPS版、6)アルミ支持体上に光反応性樹脂とシリコンゴム層から成る感光層を設けた水なしPS版等が挙げられる。

【0003】しかし、これらの内1)の様なタイプは簡便ではあるが、印刷物として要求される画質レベル、非画像部地汚れ、耐刷性等において満足できるレベルではなく、また2)、3)、4)の平版印刷用原版は不感脂化処理ないしは感脂化処理等の液体処理を必要とし、さらに5)、6)ではアルカリ及び水溶液処理を必要とするため、これらは装置の複雑、大型化に伴うコストアップ、処理廃液等の廃棄物による環境への悪影響などの問題点を有している。最近、印刷分野において製版行程のコンピューター化が一段と進行し、コンピューター上で文字、画像等のレイアウトを決定し、直接出力機から版に情報を出力し製版するシステムが注目を浴びている。

【0004】中でも、レーザービームを用いる露光により、中間のフィルム及び通常の光学プリント方法を必要とせずデジタルデータから直接印刷版を作成することが可能であり、不感脂化処理ないしは感脂化処理等の液体化学処理、アルカリ及び水溶液による現像処理、ベーキング等の処理を必要としない平版印刷用原版が提案されつつある。

【0005】例えば、EP-652483号明細書において、熱分解性カルボン酸エステル基含有ポリマーと光を熱に変換できる化合物を組み合わせた感熱層を、感熱レーザーにより、エステル基を熱分解させカルボキシル基を生成させ表面を親水化し、処理なしで印刷できる平版印刷用原版、特開昭60-132760号明細書で光を熱に変換できる化合物を含有する疎水性樹脂表面をスルホン化する事により親水化し、感熱レーザーによりスルホン酸基を加熱除去する事により表面を疎水化し画像とする平版印刷用原版、EP-279066号明細書で、導電性ポリマーを感光層として用い、電気化学的もしくは電気的信号を走査する事により、表面の親-疎水性を変化させる平版印刷用原版、EP-769372号明細書で、ジルコニアセラミックを用いた印刷版表面を感熱レーザーにより露光する事で酸化物の酸化状態を変え、表面が親水性から疎水性に変化する性質を利用した平版印刷用原版等が挙げられる。

【0006】しかしこれらの平版印刷用原版はその有用性を制限する一つ以上のの不利益を受ける。例えば、多くは親油性画像領域と親水性非画像部領域の間の性質の違いが十分ではなく、印刷時に地汚れが発生する、ない

10

20

30

40

50

しは着肉しないという致命的な欠点を有したり、印刷時の湿し水が制限されたり、素材そのものの保存安定性に問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、不感脂化処理、感脂化処理及びアルカリ処理などの液体処理を必要としない、簡便で安価な平版印刷版の作成方法を提供し、従来技術の多くの制限及び欠点を克服することである。本発明の他の目的は、電子線のビーム露光で画像形成することのみで平版印刷版とすることが可能な平版印刷用原版を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に従って、平版印刷版を形成するためにアナターゼ型酸化チタン微粒子及び結着剤を使用する事に基づく新規な平版印刷用原版を提供する。本発明は、以下の(1)～(8)の特徴を有する。

(1) 耐水性支持体上に、アナターゼ型酸化チタン微粒子及び結着樹脂を少なくとも含有する層を有し、該層の表面に紫外線領域の電磁放射線を用いて像様露光することにより、該層の表面の露光部分は印刷時に湿らし水を保持しインクをはじく非画像部となり、未露光部分はインクを受容する画像部となることを特徴とする平版印刷用原版。

【0009】(2) 前記層表面の画像部と水との接触角が30度以上で、かつ非画像部と水との接触角が20度以下であることを特徴とする前記(1)記載の平版印刷用原版。

(3) 前記層成分として少なくとも30wt%以上の酸化チタン微粒子を含有し、かつ該酸化チタン微粒子の少なくとも20wt%以上がアナターゼ型結晶形であることを特徴とする前記(1)又は(2)記載の平版印刷用原版。

(4) 前記層表面の非画像部が、加熱処理により疎水性の状態に再生できるものであることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の平版印刷用原版。

【0010】(5) 耐水性支持体上に、アナターゼ型酸化チタン微粒子及び結着樹脂を少なくとも含有する感光層有する平版印刷用原版の感光層上に、紫外線領域の電磁放射線を用いて像様露光し、該感光層の表面の露光部分を親水性に極性変換することで印刷時に湿らし水を保持しインクをはじく非画像部とし、未露光部分は元の親油性を維持しインクを受容する画像部とすることを特徴とする平版印刷版の作成方法。

【0011】(6) 前記感光層表面の画像部と水との接触角が30度以上で、かつ非画像部と水との接触角が20度以下であることを特徴とする前記(5)記載の平版印刷版の作成方法。

(7) 前記像様露光が、紫外線レーザービームを用いて行われることを特徴とする前記(5)又は(6)記載の

平版印刷版の作成方法。

(8) 印刷に使用した前記平版印刷版の画像部付着のインクを除去し加熱処理により前記感光層表面の非画像部を元の疎水性の状態に再生したものを、平版印刷用原版として用いることを特徴とする前記(5)～(7)のいずれかに記載の平版印刷版の作成方法。

【0012】本発明の方法は、従来公知の平版印刷用原版に比べて多くの利点を有する。例えば、印刷版の化学処理を必要とせず、黄血塩不感脂化処理及び水性アルカリ現像液等を用いる事にともなう苦勞、費用及び環境悪影響を防ぐ。レーザービームを用いる露光により、中間のフィルム及び通常の光学プリント方法を必要とせずデジタルデータから直接印刷版を作成することが可能である。本発明に用いるアナターゼ型酸化チタン微粒子は、紫外線光の照射で光励起し、粒子表面が水との接触角で20度以下に親水化される事を特徴とする。光照射で表面が親水性に変換される現象の詳細は、例えば、渡辺俊也、セラミックス、31、837(1996)等に記載されている。しかし、平版印刷用原版における使用は今まで開示されておらず、これらの使用は平版印刷の技術分野での大きな進歩を示す。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明は、紫外線光の照射で光励起し、粒子表面が水との接触角で20度以下、好ましくは10度以下、更に好ましくは5度以下に親水化される特徴を有し、アナターゼ型酸化チタン微粒子の親油性から親水性への極性変換を利用しこれら微粒子を分散、成膜するための結着剤を併用し、塗布により形成した感光層表面を紫外線領域に吸収を有するレーザービームにより像様露光する事で画像パターンを形成し平版印刷用版とするものである。

【0014】本発明の好ましい態様では、アナターゼ型酸化チタン微粒子の効果を有効に活用するため感光層成分として少なくとも30wt%以上の酸化チタン微粒子を含有し、より好ましくは50wt%以上の酸化チタン微粒子を含有することで、感光層表面が親水化に十分な酸化チタン表面で覆われ目的の親水性を得ることができる。また、酸化チタン微粒子の少なくとも20wt%以上がアナターゼ型の結晶形のものを含み、より好ましくは40wt%以上がアナターゼ型の結晶形のものである。

【0015】この粒子は、粉体としてあるいは、チタニアゾル分散液として、上市品として入手できる。例えば石原産業(株)、チタン工業(株)、堺化学(株)、日本アエロジル(株)、日産化学工業(株)等が挙げられる。又、本発明に供されるアナターゼ型酸化チタン粒子は、他の金属元素又はその酸化物を含有してもよい。含有とは、粒子の表面及び/又は内部に被覆したり担持したり、あるいはドーブしたりすることを含める。

【0016】含有される金属元素としては、例えば、S

i、Mg、V、Mn、Fe、Sn、Ni、Mo、Ru、Rh、Re、Os、Cr、Sb、In、Ir、Ta、Nb、Cs、Pd、Pt、Au等が挙げられる。具体的には、特開平7-228738号、同7-187677号、同8-81223号、同8-257399号、同8-283022号、同9-25123号、同9-71437号、同9-70532号等に記載されている。

【0017】本発明の感光層に供される結着樹脂としては、従来の結着樹脂として知られている全てのものが利用できる。代表的なものは塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-メタクリレート共重合体、メタクリレート共重合体、アクリレート共重合体、酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、アルキド樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、エポキシエステル樹脂、ポリエステル樹脂等、また水溶性高分子化合物としてポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、澱粉、酸化澱粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カゼイン、ゼラチン、アクリル酸共重合体、メタクリル酸共重合体、ビニルピロリドン共重合体、ポリビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、ポリアミド、ポリアクリルアミド等が挙げられる。これらの樹脂は単独で用いてもよいし2種以上を併用してもよい。

【0018】本発明の感光層に供される結着樹脂の分子量は、好ましくは $10^3 \sim 10^5$ 、より好ましくは $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ である。また、この樹脂のガラス転移点は好ましくは $-10^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $0^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ である。本発明の感光層には、上記した成分とともに、他の構成成分を含有してもよい。

【0019】他の成分として、本発明のアナターゼ型酸化チタン粒子以外の無機顔料粒子を含有してもよい。例えば、シリカ、アルミナ、カオリン、クレイ、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、アナターゼ型結晶以外の酸化チタン等が挙げられる。これら他の無機顔料は、本発明のアナターゼ型酸化チタン粒子に対して、40重量部を超えない範囲で用いる。好ましくは、30重量部以内である。感光層中の顔料/結着樹脂の割合は、一般に顔料100重量部に対して、結着樹脂が8~25重量部の割合であり、好ましくは10~22重量部の割合である。この範囲において、本発明の効果が有効に発現するとともに、印刷時における膜強度の保持あるいは不感脂化処理時の高い親水性の維持がなされる。

【0020】その他、感光層には、膜強度をより向上させるために架橋剤を添加してもよい。特に、結着樹脂として、水溶性樹脂を用いる場合には、架橋剤を併用して膜を硬化し、耐水性を向上させることが好ましい。架橋剤としては、通常架橋剤として用いられる化合物を挙げることができる。具体的には、山下晋三、金子東助編

「架橋剤ハンドブック」大成社刊(1981年)、高分

子学会編「高分子データハンドブック、基礎編」培風館(1986年)等に記載されている化合物を用いることができる。

【0021】例えば、塩化アンモニウム、金属イオン、有機過酸化物、有機シラン系化合物(例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤等)、ポリイソシアナート系化合物(例えば、トルイレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、トリフェニルメタントリイソシアナート、ポリメチレンポリフェニルイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、高分子ポリイソシアナート等)、ポリオール系化合物(例えば、1,4-ブタンジオール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、1,1,1-トリメチロールプロパン等)、ポリアミン系化合物(例えば、エチレンジアミン、γ-ヒドロキシプロピル化エチレンジアミン、フェニレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、変性脂肪族ポリアミン類等)、チタネートカップリング系化合物(例えばテトラブトキシチタネート、テトラクロロエポキシチタネート、イソプロピルトリスチアロイルチタネート等)、アルミニウムカップリング系化合物(例えばアルミニウムブチレート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムオキシドオクテート、アルミニウムトリス(アセチルアセテート)等)、ポリエポキシ基含有化合物及びエポキシ樹脂(例えば、垣内弘編著「新エポキシ樹脂」昭晃堂(1985年刊)、橋本邦之編著「エポキシ樹脂」日刊工業新聞社(1969年刊)等に記載された化合物類)、メラミン樹脂(例えば、三輪一郎、松永英夫編著「ユリア・メラミン樹脂」日刊工業新聞社(1969年刊)等に記載された化合物類)、ポリ(メタ)クリレート系化合物(例えば、大河原信、三枝武夫、東村敏延編「オリゴマー」講談社(1976年刊)、大森英三「機能性アクリル系樹脂」テクノシステム(1985年刊)等に記載された化合物類)が挙げられる。本発明では、感光層中での架橋反応を促進させるために、必要に応じて反応促進剤を添加してもよい。

【0022】架橋反応が官能基間の化学結合を形成する反応様式の場合には、例えば有機酸類(酢酸、プロピオン酸、酪酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等)、フェノール類(フェノール、クロロフェノール、ニトロフェノール、シアノフェノール、ブロモフェノール、ナフトール、ジクロロフェノール等)、有機金属化合物(アセチルアセトナートジルコニウム塩、アセチルアセトンジルコニウム塩、アセチルアセトコバルト塩、ジラウリン酸ジブトキシスズ等)、ジチオカルバミン酸化合物(ジエチルジチオカルバミン酸塩等)、チノ

ウラムジスルフィド化合物（テトラメチルチノウラムジスルフィド等）、カルボン酸無水物（無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、ブチルコハク酸無水物、3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸ベンゾフェノンジ無水物、トリメリット酸無水物等）等が挙げられる。架橋反応が重合性反応様式の場合には、重合開始剤（過酸化物、アゾビス系化合物等）が挙げられる。

【0023】結着樹脂は、感光層組成物を塗布した後、熱硬化されることが好ましい。熱硬化を行なうためには、例えば、乾燥条件を従来の受理層作製時の乾燥条件より厳しくする。例えば、乾燥条件を高温及び／又は長時間とするが、あるいは塗布溶剤の乾燥後、更に加熱処理することが好ましい。例えば60℃～150℃で5～120分間処理する。上述の反応促進剤を併用すると、より穏やかな条件で処理することができる。さらに、特開平4-201387号公報、同4-223196号公報、同4-319491号公報、同5-58071号公報、同4-353495号公報、同5-119545号公報等に記載の特定の官能基を含有する樹脂粒子を含有させてもよい。

【0024】感光層には、接着性、成膜性、膜強度等種々の特性を向上させるために、他の添加剤を用いてもよい。例えば接着性の調整のために、ロジン、石油樹脂、シリコンオイル等、支持体の濡れ性の改良や溶融粘度を低下させる可塑剤および軟化剤としてポリブテン、DOP、DBP、低分子スチレン樹脂、低分子ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス等を、印刷版の地汚れに影響しない範囲で加えることができる。感光層の膜厚は、好ましくは0.1～10μm、より好ましくは0.5～5μmの範囲である。この範囲において、印刷物の地汚れのない多数枚の印刷が可能となる。

【0025】耐水性支持体としては、アルミニウム板、亜鉛板、銅-アルミニウム板、銅-ステンレス板、クロム-銅板等のバイメタル板、クロム-銅-アルミニウム*

・光触媒酸化チタンゾル（40%溶液）

酸化チタンスラリーSTS-21（石原産業（株）製） 100g

・ポリビニルアルコール 100g

PVA-117（クラレ（株）製）（10%水溶液）

・メラミンホルムアルデヒド樹脂の80%水溶液 1.1g

・塩化アンモニウムの10%水溶液 1.0g

・イオン交換水 200g

【0028】軽印刷用電子写真式印刷用原版として用いられているELP-II型マスター（富士写真フイルム（株）製商品名）の支持体を用い、この上に上記組成物をワイヤーバーを用いて塗布し、130℃で30分間乾燥して、塗布量5g/m²の感光層を形成し平版印刷用原版とした。また、平版印刷用原版の表面に、蒸留水2μlを乗せ、30秒後の表面接触角（度）を、表面接触計（CA-D、協和界面化学（株）製商品名）を用いて測

*板、クロム-鉛-鉄板、クロム-銅-ステンレス板等のトライメタル板で、その厚さが0.1～3mm、特に0.1～1mmのものが挙げられる。また、厚みが80μm～200μmの耐水性処理を施した紙、プラスチックフィルムあるいは金属箔をラミネートした紙またはプラスチックフィルム等が挙げられる。

【0026】本発明の方法において平版印刷版に画像を形成するには、エキシマレーザー（XeF）、He-Cdレーザー、N₂レーザー、LD励起Nd:YAGレーザー内部共振器型SHGによって得られた第二高調波をBBO結晶を用いた外部共振器型Fourth-HG、Qスイッチ動作LD励起固体レーザーなどが用いられ、平版印刷版表面を直接露光することで露光部が親水性に変換し非画像部となる。また、未露光部は疎水性のままでインクを受容する画像部となる。この場合、画像部は水との接触角が30度以上で、好ましくは40～110度、より好ましくは50～95度で、電子線照射部の非画像部は水との接触角が20度以下で、好ましくは10度以下、より好ましくは5度以下である。さらに、本発明の平版印刷版は印刷が完了すると、適当な方法で印刷版表面上のインクを一扫し、130～200度の温度で1～5時間加熱処理、好ましくは150～200度の温度で1～3時間加熱処理する事により、表面を画像形成以前の状態に戻すことができ、繰り返して製版・印刷に使用することが可能である。

【0027】

【実施例】以下に実施例を示して、本発明を詳細に説明するが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

（実施例1）

<平版印刷用原版の作成>下記内容の組成物を、ガラスビーズとともに、ペイントシェーカー（東洋精機（株）製）に入れ、60分間分散した後、ガラスビーズを濾別し、分散物を得た。

定した所、70度であった。上記、平版印刷用原版をHe-Cdレーザービームを光源とする書き込み機（50mW、ビーム径20μm、ドラム方式）を用いて、3mm/secの書き込み速度で直接版上に露光することで画像を得た。

【0029】得られた、版の非画像部及び画像部（べた画像部分）の表面濡れ性を水との接触角で測定した。レーザービーム露光した非画像部の表面は0度に変化し、

未露光部の表面は感光層作成時の70度のままであった。次に、上記のようにして作成した印刷版を、印刷機として、オリバー94型(桜井製作所(株)製)を用い、湿し水として、SLM-OD(三菱製紙(株)製)を蒸留水で100倍に希釈した溶液を湿し水受け皿部に入れ、オフセット印刷用墨インキを用い、製版物に印刷紙を通して印刷を行った。印刷10枚目の印刷物の印刷画像を20倍のルーペを用いて目視評価したところ、非画像部の印刷インキ付着による地汚れは見られず、また*

*ベタ画像部の均一性は良好であった。さらに、200倍の光学顕微鏡観察で、細線・細文字の細り、欠落等は認められず、良好な画質であった。これと同様の印刷画質の印刷物が1万枚以上得られた。

【0030】(実施例2~5)実施例1と同様な方法で、結着剤となる有機ポリマーの種類のみを以下の表1に示すものに変更し、平版印刷用原版を作成した。

【0031】

【表1】

表1

	水溶性ポリマー	画像部 接触角	非画像部接触角 (露光後)
実施例2	PVA405(ケン化度80%、重合度50) (クラレ(株)製)(10%溶液)	70	0
実施例3	PVA210(ケン化度90%、重合度100) (クラレ(株)製)(10%溶液)	75	0
実施例4	カゼイン(和光純薬(株)製)(10%溶液)	65	0
実施例5	ポリアクリルアミド(和光純薬(株)製) (10%溶液)	60	0

【0032】実施例1同様に、画像形成し、オフセット印刷をおこなった。得られた印刷物は、実施例1の印刷版と同様に、非画像部の地汚れのない鮮明な画質のものであり、耐刷性1万枚以上と良好なものであった。

【0033】(実施例6)

※

- ・光触媒酸化チタン粉体:ST-01(石原産業(株)製) 45g
- ・ゼラチン(10%水溶液) 180g
- ・フッ化アルキルエステルFC-430(3M社製) 0.25g
- ・硬化剤
- $\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOCH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 1.2g
- ・イオン交換水 100g

【0034】軽印刷用電子写真式平版印刷用原版として用いられているELP-II型マスター(富士写真フイルム(株)製商品名)の支持体を用い、この上に上記組成物をワイヤーバーを用いて塗布し、130℃で30分間乾燥して、塗布量5g/m²の感光層を形成し平版印刷用原版とした。また、平版印刷用原版の表面に、蒸留水2μlを乗せ、30秒後の表面接触角(度)を、表面接触計(CA-D、協和界面科学(株)製商品名)を用いて測定した所、80度であった。実施例1同様に、画像形成し、

※<平版印刷用原版の作成>下記内容の組成物を、ガラスビーズとともに、ペイントシェーカー(東洋精機(株)製)に入れ、10分間分散した後、ガラスビーズを濾別し、分散物を得た。

☆成し、オフセット印刷をおこなった。得られた印刷物は、実施例1の印刷版と同様に、非画像部の地汚れのない鮮明な画質のものであり、耐刷性1万枚以上と良好なものであった。

【0035】(実施例7)

<平版印刷用原版の作成>下記内容の組成物を、ガラスビーズとともに、ペイントシェーカー(東洋精機(株)製)に入れ、20分間分散した後、ガラスビーズを濾別し、分散物を得た。

- ・光触媒酸化チタン粉体:ST-01(石原産業(株)製) 45g
- ・ポリプロピレンオキサイド変性でんぷん
- PENON HV-2(日澁化学(株)製) 18g
- ・アルミナゾル520 24g
- ・グリオキザール(40%水溶液) 5g
- ・イオン交換水 258g

【0036】この分散物を、脱脂処理をした厚み150μmのアルミ版上にワイヤーバーを用いて塗布し、110℃で20分間乾燥して、塗布量3g/m²の感光層を形成し平版印刷用原版とした。また、平版印刷用原版の表面

に、蒸留水2μlを乗せ、30秒後の表面接触角(度)を、表面接触計(CA-D、協和界面科学(株)製商品名)を用いて測定した所、60度であった。実施例1同様に、画像形成し、オフセット印刷をおこなった。得ら

れた印刷物は、実施例1の印刷版と同様に、非画像部の地汚れのない鮮明な画質のものであり、耐刷性1万枚以上と良好なものであった。

【0037】(実施例8) 実施例7において、耐水性支持体として、コロナ処理をした厚み100 μ mのPETフィルムを用いたほかは実施例7と全く同様にして、平版印刷用原版を作成した。実施例1同様に、画像形成し、オフセット印刷をおこなった。得られた印刷物は、*

・光触媒酸化チタンゾル(30%溶液)

酸化チタンスラリーSTS-02(石原産業(株)製) 150g

・自己架橋型アクリレートラテックス:Nipol LX855

(ダイセル化学工業(株)製)(40%溶液) 20g

コロイダルシリカ:スノーテックC 25g

イオン交換水 200g

【0039】この分散物を、脱脂処理をした厚み150 μ mのSUS版上にワイヤーバーを用いて塗布し、110℃で20分間乾燥して、塗布量3g/m²の感光層を形成し平版印刷用原版とした。また、平版印刷用原版の表面に、蒸留水2 μ lを乗せ、30秒後の表面接触角(度)を、表面接触計(CA-D、協和界面化学(株)製商品名)を用いて測定した所、80度であった。実施例1同様に、画像形成し、オフセット印刷をおこなった。得ら※

* 実施例1の印刷版と同様に、非画像部の地汚れのない鮮明な画質のものであり、耐刷性1万枚以上と良好なものであった。

【0038】(実施例9)

<平版印刷用原版の作成>下記内容の組成物を、ガラスビーズとともに、ペイントシェーカー(東洋精機(株)製)に入れ、10分間分散した後、ガラスビーズを濾別し、分散物を得た。

※ れた印刷物は、実施例1の印刷版と同様に、非画像部の地汚れのない鮮明な画質のものであり、耐刷性1万枚以上と良好なものであった。

【0040】(実施例10~13) 実施例9と同様な方法で、結着剤となる有機ポリマーの種類のみを以下の表2に示すものに変更し、平版印刷用原版を作成した。

【0041】

【表2】

表2

	結着樹脂	画像部 接触角	非画像部 接触角
実施例10	アクリルエマルジョン AE606 (日本合成ゴム(株)製)(10%溶液)	90	0
実施例11	アクリルエマルジョン SX660(A)-01 (日本合成ゴム(株)製)(10%溶液)	95	4
実施例12	クロロプレンゴム SKYPRENE TX-5230 (東ソー(株))(10%溶液)	90	4
実施例13	NBR ゴム NIPOL SX1503 (日本ゼオン(株)製)(10%溶液)	85	0

【0042】実施例1同様に、画像形成し、オフセット印刷をおこなった。得られた印刷物は、実施例1の印刷版と同様に、非画像部の地汚れのない鮮明な画質のものであり、耐刷性1万枚以上と良好なものであった。

【0043】

【発明の効果】本発明の平版印刷用原版は、表面に紫外線領域の電磁放射線を用いて像様露光することにより露光部分は印刷時に湿らし水を保持しインクをはじく非画像部となり、未露光部分はインクを受容する画像部となるアナターゼ型酸化チタン微粒子及び結着樹脂を少なくとも含有する感光層を有することにより、紫外線光照射による乾式の不感脂化処理で、地汚れがなく鮮明な画質の印刷物を多数枚印刷可能となる平版印刷版とすること

ができる。

【0044】また、本発明の平版印刷版の作成方法は、上記平版印刷用原版に紫外線領域の電磁放射線を用いて像様露光することにより、簡易な画像形成と乾式の不感脂化処理が可能となり、かつ耐刷性に優れ、地汚れがなく、画像の欠落・歪み・滲み等のない鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷可能とする平版印刷版を得ることができる。更に、本発明の平版印刷用原版は、その画像形成がトナーやインクによるものではないため、使用済みの平版印刷版の印刷インクを除去して加熱処理することにより、非画像部を元の疎水性の状態に再生し、繰り返し使用ができる。